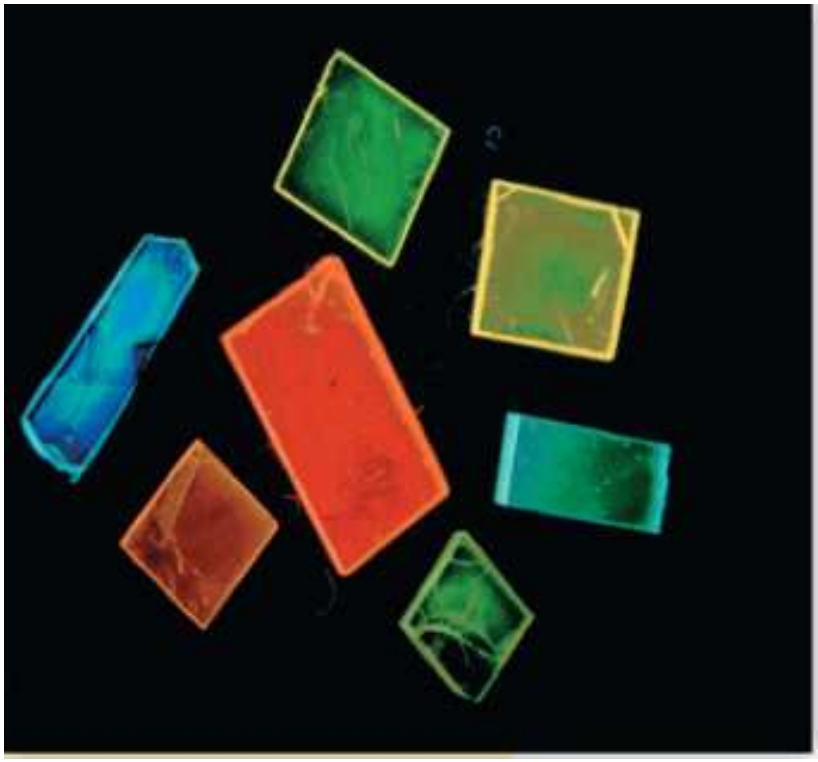
황세연 박사의

일반화학

Raymond Chang 11th Ed.

Chapter 23
Transition Metal Chemistry and Coordination Compounds



23.1 전이 금속의 성질
23.2 철과 구리의 화학
23.3 배위 화합물
23.4 배위 화합물의 구조
23.5 배위 화합물의 결합: 결정장 이론
23.6 배위 화합물의 반응
23.7 배위 화합물의 응용

23.1 전이금속의 성질

전이금속 : 부분적으로 채워진 d 부껍질을 갖는다.

반응성 ↓ ⇐ 전형 원소보다 촉매

화합물 ; 색, 자성

1 1A												13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 H	2 2A																2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113	114	115	116	117	118

그림 23.1 전이 금속(푸른색 부분). 일부 화학자들이 2B족 원소인 Zn, Cd, Hg을 전이 금속으로 구분하고 있지만, 이들 금속 및 그 이온들은 모두 덜 채워진 *d* 부껍질을 가지고 있지 않다는 것을 주목하라.

표 23.1 첫 번째 주기에 있는 전이 금속의 전자 배열 및 다른 특성

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
전자 배열									
M	$4s^23d^1$	$4s^23d^2$	$4s^23d3$	$4s^13d^5$	$4s^23d^5$	$4s^23d^6$	$4s^23d^7$	$4s^23d^8$	$4s^13d^{10}$
M^{2+}	—	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$
M^{3+}	[Ar]	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$
전기음성도	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.9	1.9	1.9
이온화 에너지 (kJ/mol)									
1차	631	658	650	652	717	759	760	736	745
2차	1235	1309	1413	1591	1509	1561	1645	1751	1958
3차	2389	2650	2828	2986	3250	2956	3231	3393	3578
반지름(pm)									
M	162	147	134	130	135	126	125	124	128
M^{2+}	—	90	88	85	91	82	82	78	72
M^{3+}	83	68	74	64	66	67	64	—	—
표준 환원 전위(V)*	−2.08	−1.63	−1.2	−0.74	−1.18	−0.44	−0.28	−0.25	0.34

*반쪽반응은 $M^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow M(s)$ (이온이 각각 Sc^{3+}와 Cr^{3+}인 Sc와 Cr은 제외한다).

전이금속의 물리적 성질

- 대부분의 전이 금속은 조밀 쌓임 구조(close-packed structure)
- 각 원자의 배위수는 12
- 원자 크기가 작고, 조밀 쌓임 구조 ⇒ 강한 금속 결합을 형성
- 전이 금속의 밀도, 녹는점, 끓는점, 녹음열, 기화열 등은 1, 2, 12족 금속보다 더 높음

표 23.2 원소 K에서 Zn까지 물리적 성질

	1A	2A	전이금속									2B
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
원자 반지름(pm)	237	197	162	147	134	130	135	126	125	124	128	138
녹는점(°C)	63.7	838	1539	1668	1900	1875	1245	1536	1495	1453	1083	419.5
끓는점(°C)	760	1440	2730	3260	3450	2665	2150	3000	2900	2730	2595	906
밀도(g/cm^3)	0.86	1.54	3.0	4.51	6.1	7.19	7.43	7.86	8.9	8.9	8.96	7.14

전이금속의 전자 배치

❄ $_{24}Cr$, $_{29}Cu$에서 $3d$ orbital이 반만 채워지거나 완전히 채워져서 여분의 안정성을 갖는 예외가 나타남

❄ ion을 형성할 때에는 nd 전자보다 $(n+1)s$ 전자를 먼저 잃음

표 23.1 첫 번째 주기에 있는 전이 금속의 전자 배열 및 다른 특성

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
전자 배열									
M	$4s^23d^1$	$4s^23d^2$	$4s^23d3$	$4s^13d^5$	$4s^23d^5$	$4s^23d^6$	$4s^23d^7$	$4s^23d^8$	$4s^13d^{10}$
M^{2+}	—	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$
M^{3+}	[Ar]	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$

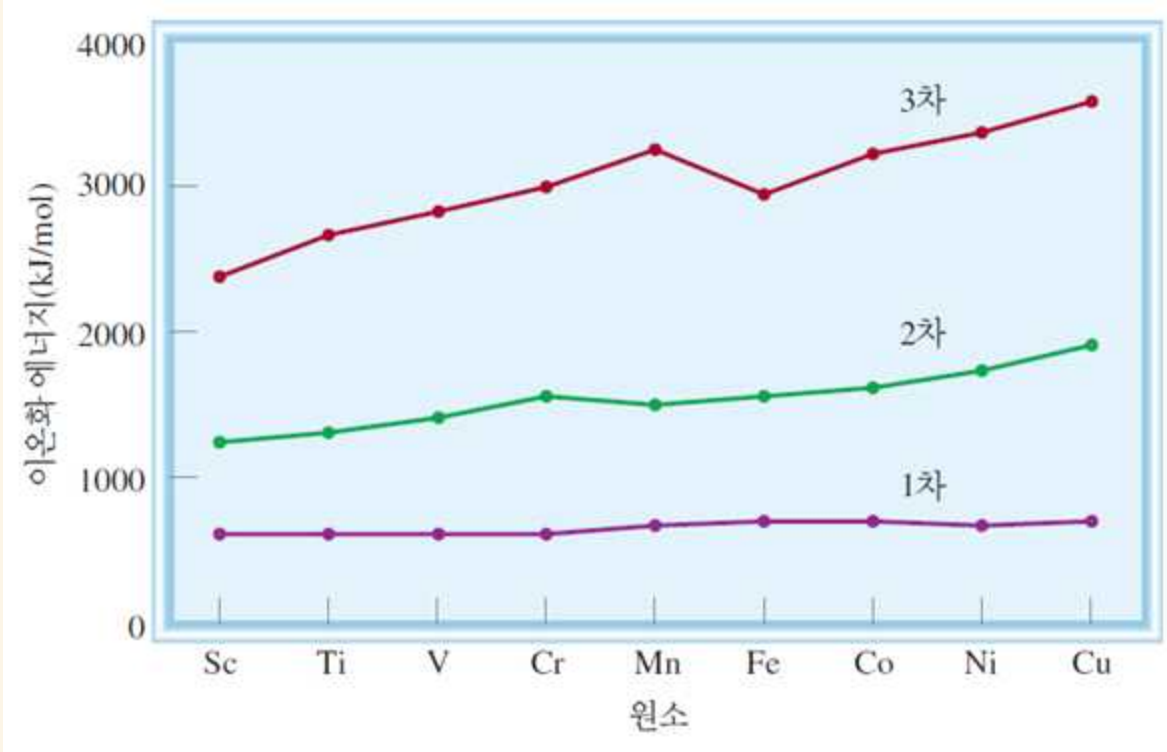
전이금속의 산화 상태

- 화합물에서 다양한 산화상태
- 주로 +2 or +3, 이 두 상태가 모두 가능

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
				+7				
			+6	+6	+6			
		+5	+5	+5	+5			
	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
								+1

전이금속의 이온화 에너지

- 이온화 에너지는 같은 주기에서 왼쪽에서 오른쪽으로 갈수록 증가
- 주기의 오른쪽에 위치한 금속은 M^{3+}보다 M^{2+} 이온이 더 안정



23.2 철과 구리의 화학

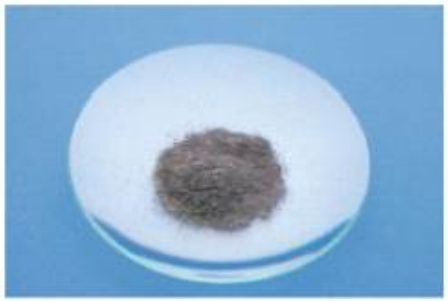
Fe 지각에서 Al 다음으로 가장 풍부한 금속(질량으로 6.2%)
철을 포함하는 몇 가지 중요한 광석 ;
적철광(Fe_2O_3), 능철광($FeCO_3$), 자철광(Fe_3O_4)
철은 염산과 반응하여 수소 기체를 발생.
철의 두 가지 산화 상태는 +2와 +3.
산소 존재 하에 용액의 Fe(II) 이온은 Fe(III) 이온으로 쉽게 산화.
산화 철(III)은 붉은 갈색이고 염화 철(III)은 흑갈색.

Cu 희귀 원소(rare element, 지각에서 질량으로 6.8×10^{-3} %)
자연에서 순수한 원소의 형태로 발견되기도 하고,
황동광($CuFeS_2$)의 형태로 발견.
좋은 열전도체이며, 합금, 전기선, 배관(파이프), 동전에 사용.
황동광을 배소하여 적갈색의 Cu를 얻음

$$2CuFeS_2(s) + 4O_2(g) \rightarrow Cu_2S(s) + 2FeO(s) + 3SO_2(g)$$

$$Cu_2S(s) + O_2(g) \rightarrow 2Cu(l) + SO_2(g)$$

첫 번째 주기의 전이금속



스칸듐(Sc)

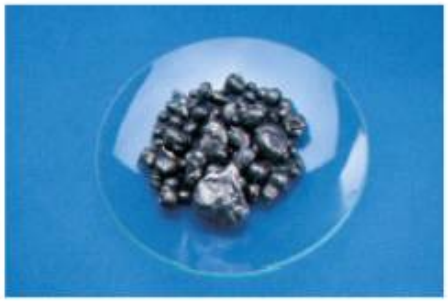
타이타늄(Ti)

바나듐(V)

크로뮴(Cr)

망가니즈(Mn)

철(Fe)



코발트(Co)

니켈(Ni)

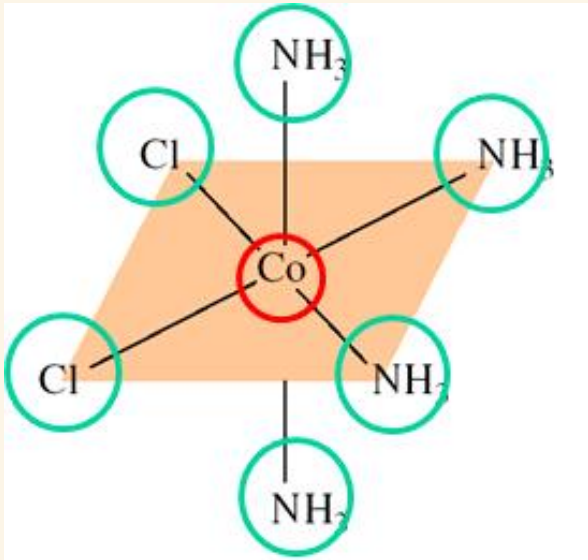
구리(Cu)

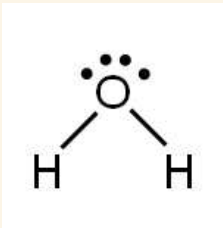
23.3 배위 화합물

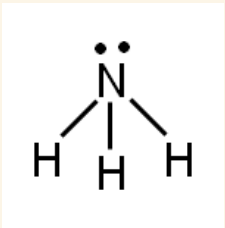
착이온(complex ion)
중심금속 양이온과 하나 또는 그 이상의 분자나 이온(리간드)이 결합

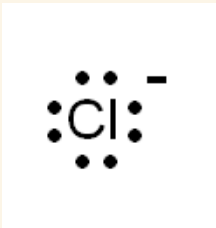
배위 화합물(coordination compound)
전형적으로 착이온과 상대 ion으로 구성

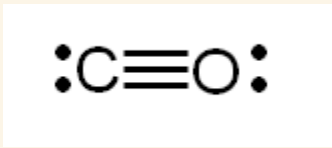
리간드(ligand)
착이온에서 금속에 배위결합한 분자나 이온
리간드는 적어도
한 개 이상의 비공유 전자쌍을 가짐
루이스 염기, 금속은 루이스 산으로 작용











23.3 배위 화합물

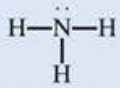
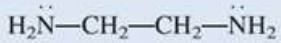
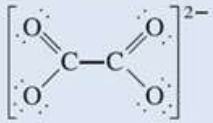
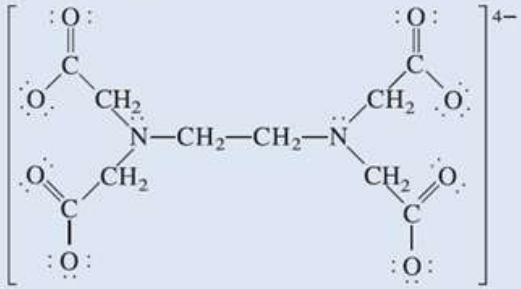
주개 원자(donor atom)
금속 원자에 직접 결합한 리간드의 원자.

배위수(coordination number)
착이온의 중심 금속 이온 주위에 결합한 주개 원자의 수로 정의.

리간드의 분류
주개 원자의 수에 따라 한 자리(monodentate),
두 자리(bidentate), 여러 자리(polydentate) 리간드로 분류.

킬레이트 시약(chelating agent)
두 자리(bidentate) 및 여러 자리(polydentate) 리간드는
갈고리(*claw*)처럼 금속 원자를 꽉 잡을 수 있는 능력을 보유

표 23.3 일반적인 리간드들

이름	구조
	한 자리 리간드
암모니아	
일산화 탄소	
염화 이온	
사이안화 이온	
싸이오사이안산 이온	
물	
	두 자리 리간드
에틸렌다이아민	
옥살산 이온	
	여러 자리 리간드
에틸렌다이아민테트라아세트산 이온 (EDTA)	

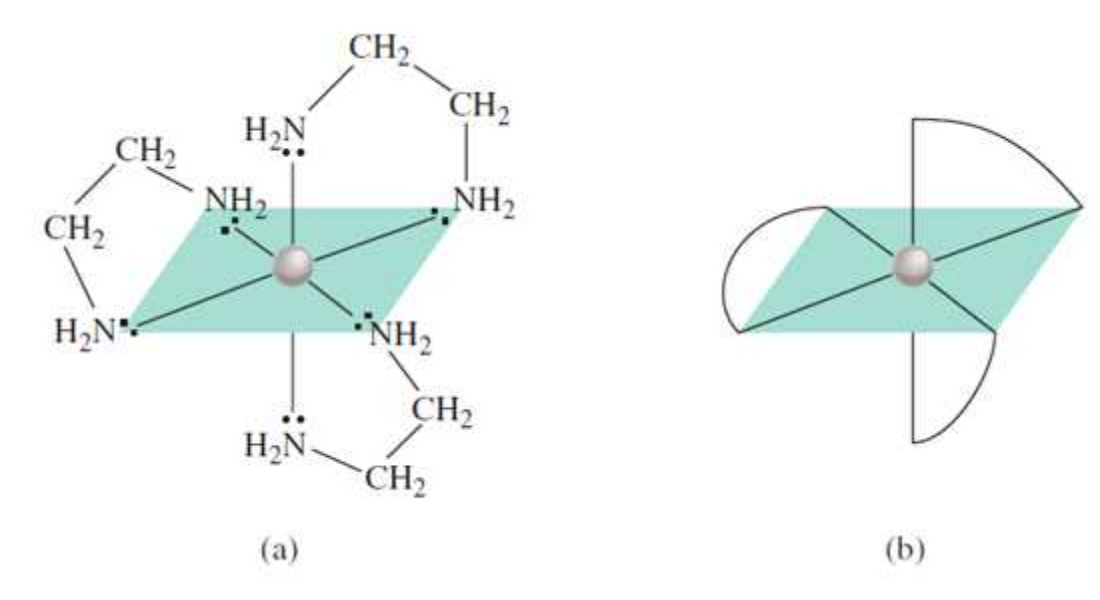
23.3 배위 화합물

주개 원자(donor atom)
금속 원자에 직접 결합한 리간드의 원자.

배위수(coordination number)
착이온의 중심 금속 이온 주위에 결합한 주개 원자의 수로 정의.

리간드의 분류
주개 원자의 수에 따라 한 자리(monodentate),
두 자리(bidentate), 여러 자리(polydentate) 리간드로 분류.

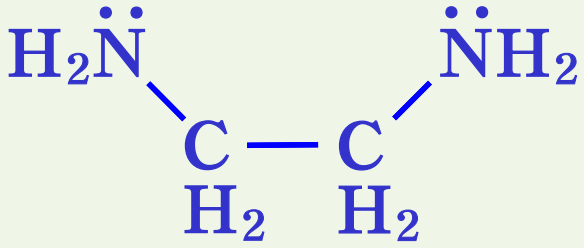
킬레이트 시약(chelating agent)
두 자리(bidentate) 및 여러 자리(polydentate) 리간드는
갈고리(*claw*)처럼 금속 원자를 꽉 잡을 수 있는 능력을 보유



$[Co(en)_3]^{2+}$

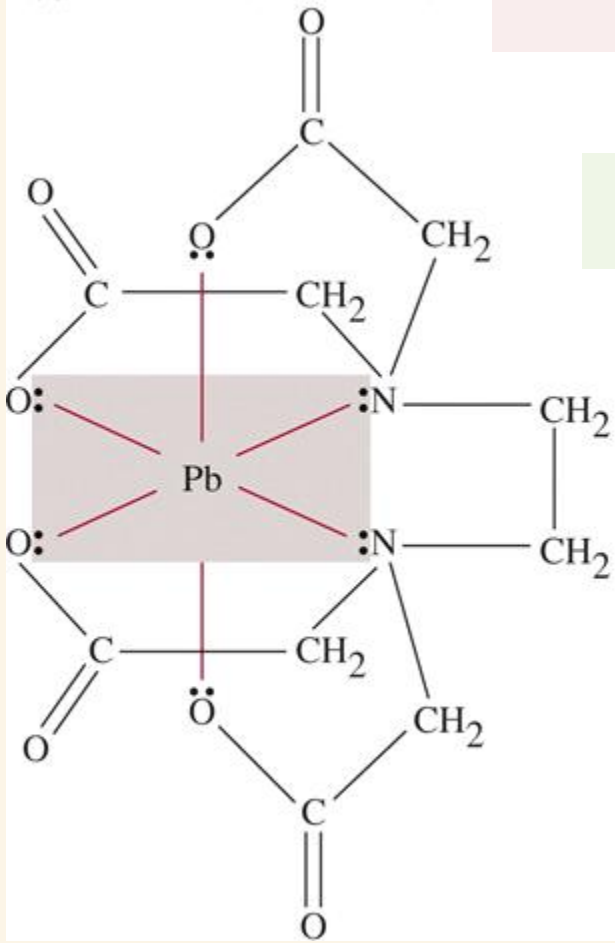
$H_2NCH_2CH_2NH_2$

= en



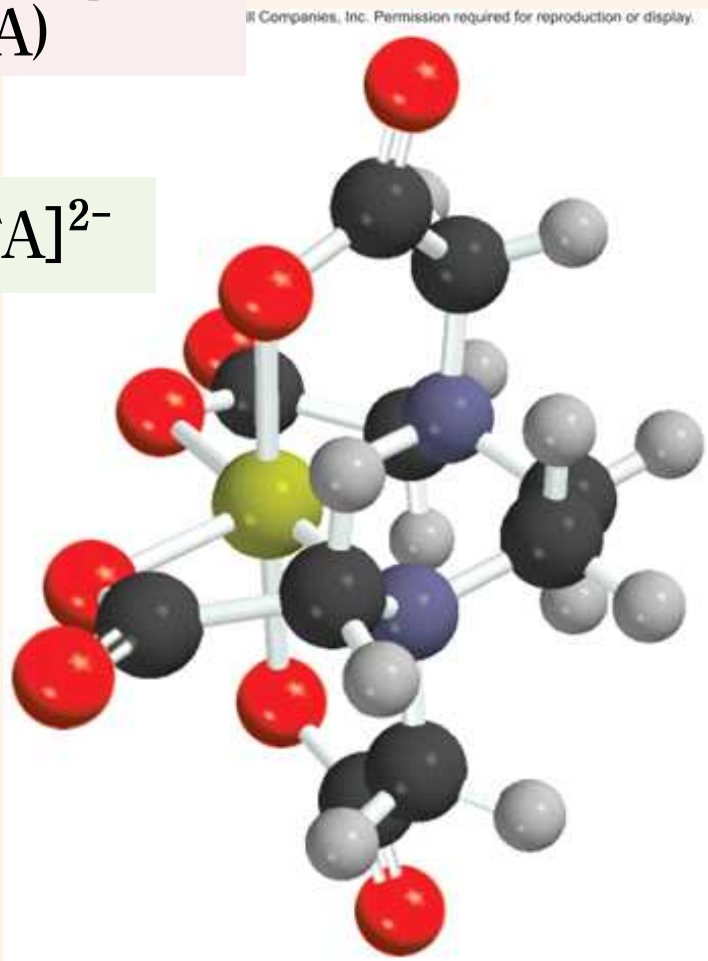
polydentate ligand (EDTA)

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for



$[PbEDTA]^{2-}$

Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



[예제 23-1] 중심금속의 산화수

다음 화합물에서 중심 금속 원자의 산화수를 결정하시오.

(a) $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]Cl_2$ (b) $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$

(c) $[Fe(CO)_5]$ (d) $K_4[Fe(CN)_6]$

[풀이] 착 ion의 전하 – (리간드 전하의 합)

(a) $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}Cl^-_2$; NH_3, H_2O는 중성 분자 ⇒ Ru^{2+}

(b) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}(NO_3)^-_3$; NH_3는 중성 분자 ⇒ Cr^{3+}

(c) $[Fe(CO)_5]^0$; CO는 중성 분자 ⇒ Fe^0

(d) $K^+_4[Fe(CN)^-_6]^{4-}$; $x + (6-) = 4-$ ⇒ Fe^{2+}

배위 화합물의 명명법

❄ 음이온을 양이온보다 먼저 명명

❄ 착이온에서는 먼저 리간드를 알파벳 순서로 부르고,
마지막으로 금속 이온을 명명.

❄ 음이온성 리간드는 어미에 오(o)를 붙이는 반면,
중성 리간드는 일반적으로 분자 이름을 사용
예외) H_2O(aqua), CO(carbonyl), NH_3(ammine) 등

❄ 동일한 리간드가 여러 개 있을 때 해당 리간드 앞에
di-, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *hexa-* 등 그리스어 접두어
리간드 수를 나타내기 위하여 다른 접두어
bis(2), *tris(3)*, *tetrakis(4)* 등도 사용

❄ 금속의 산화수는 금속 이름 다음에 로마 숫자로 표시.

❄ 착물이 음이온이면 그 이름 어미에 -산(*-ate*)를 붙임.

표 23.4 배위 화합물에서 일반적 리간드의 이름

리간드	배위 화합물에서 리간드의 이름
브로민화(Bromide), Br^-	브로모(Bromo)
염화(Chloride), Cl^-	클로로(Chloro)
사이안화(Cyanide), CN^-	사이아노(Cyano)
수산화(Hydroxide), OH^-	하이드록소(Hydroxo)
산화(Oxide), O^{2-}	옥소(Oxo)
탄산(Carbonate), CO_3^{2-}	카보네이토(Carbonato)
아질산(Nitrite), NO_2^-	나이트로(Nitro)
옥살산(Oxalate), $C_2O_4^{2-}$	옥살레이토(Oxalato)
암모니아(Ammonia), NH_3	암민(Ammine)
일산화 탄소(Carbon monoxide), CO	카보닐(Carbonyl)
물(Water), H_2O	아쿠아(Aqua)
에틸렌다이아민(Ethylenediamine)	에틸렌다이아민(Ethylenediamine)
에틸렌다이아민테트라아세트산	에틸렌다이아민테트라아세테이토

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Table 23.5

Names of Anions Containing Metal Atoms

Metal	Name of Metal in Anionic Complex
Aluminum	Aluminate
Chromium	Chromate
Cobalt	Cobaltate
Copper	Cuprate
Gold	Aurate
Iron	Ferrate
Lead	Plumbate
Manganese	Manganate
Molybdenum	Molybdate
Nickel	Nickelate
Silver	Argentate
Tin	Stannate
Tungsten	Tungstate
Zinc	Zincate

[예제 23-2] 착화합물 명명법

다음 배위 화합물들의 체계적 이름을 쓰시오. (a) $Ni(CO)_4$

(b) $NaAuF_4$ (c) $K_3[Fe(CN)_6]$ (d) $[Cr(en)_3]Cl_3$

[풀이] 음이온, 양이온 순

(a) 테트라카보닐니켈(0) nickel tetracarbonyl

(b) 테트라플루오로금(Ⅲ)산 소듐 sodium tetrafluoroaurate(Ⅲ)

(c) 헥사시아노철(Ⅲ)산 포타슘 potasium hexacyanoferrate(Ⅲ)
potasium ferricyanide

(d) 염화트리스(에틸렌다이아민)크로뮴(Ⅲ)
tris(ethylenediamine)chromium(Ⅲ) chloride

[예제 23-3] 착화합물의 화학식

다음 화합물의 화학식을 쓰시오. (a) 염화 펜타암민클로로코발트(Ⅲ) pentaamminechlorocobalt(Ⅲ) chloride (b) 질산 다이클로로비스(에틸렌다이아민)백금(Ⅳ) dichlorobis(ethylenediamine)platinum(Ⅳ) nitrate (c) 헥사나이트로코발트산(Ⅲ) 소듐 sodium hexanitrocobaltate(Ⅲ)

[풀이] 양이온, 음이온 순

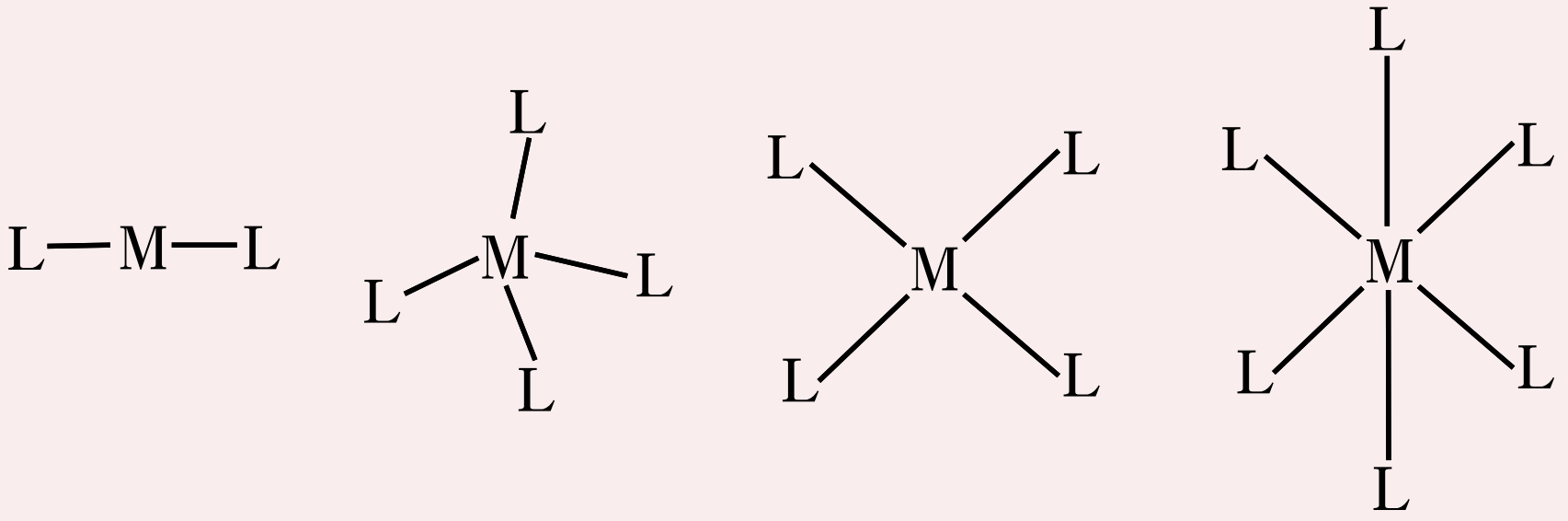
(a) $[Co^{3+}(NH_3)_5Cl^-]Cl^-_2 \Rightarrow [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

(b) $[Pt^{4+}Cl^-_2(en)_2](NO_3)^-_2 \Rightarrow [PtCl_2(en)_2](NO_3)_2$

(c) $Na^+_3[Co^{3+}(NO_2)^-_6]^{3-} \Rightarrow Na_3[Co(NO_2)_6]$

23.4 배위 화합물의 구조

배위수	구조
2	선 형
4	사면체 or 사각평면
6	팔면체



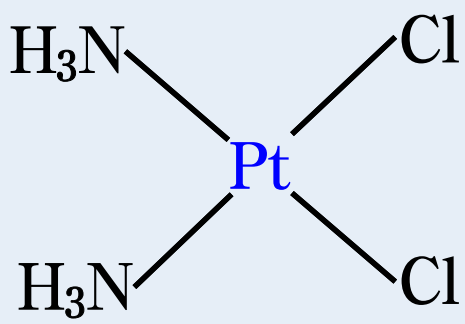
입체 이성질체, stereo isomer

결합된 원자의 종류와 수는 같으나 공간적 배치가 서로 다른 화합물

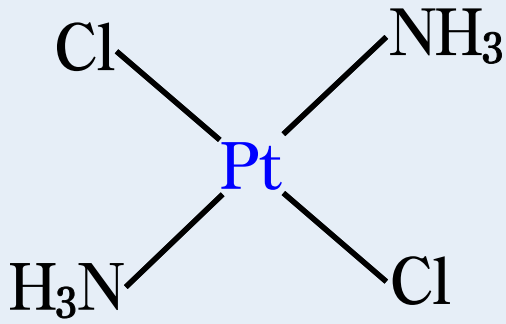
기하 이성질체와 광학 이성질체

기하 이성질체, geometric isomer ; *cis*-, *trans*-

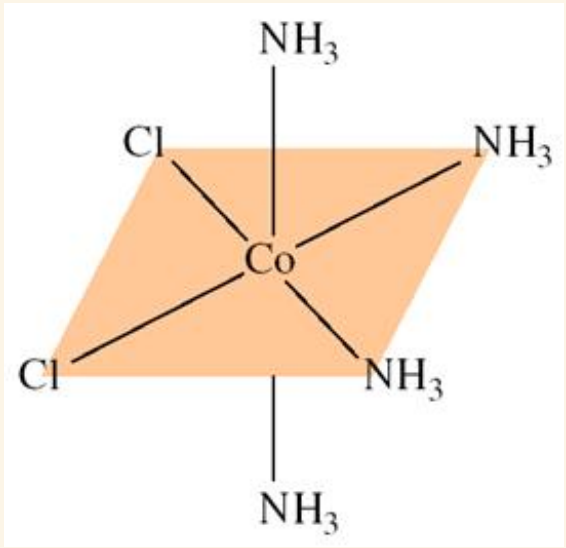
화학 결합을 끊지 않고는 전환되지 않는 구조

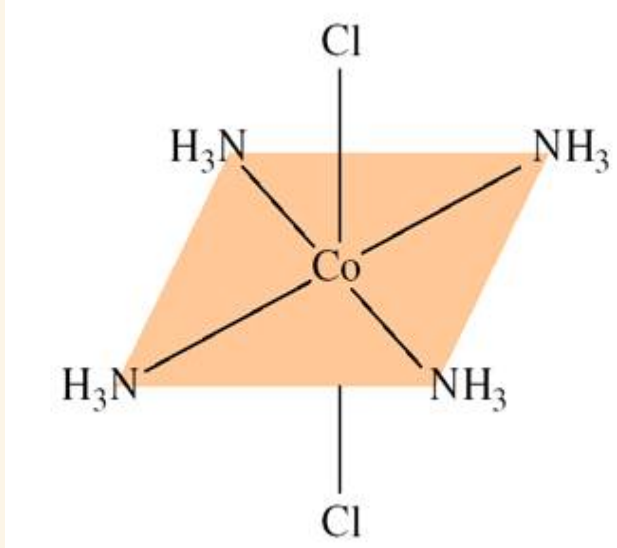


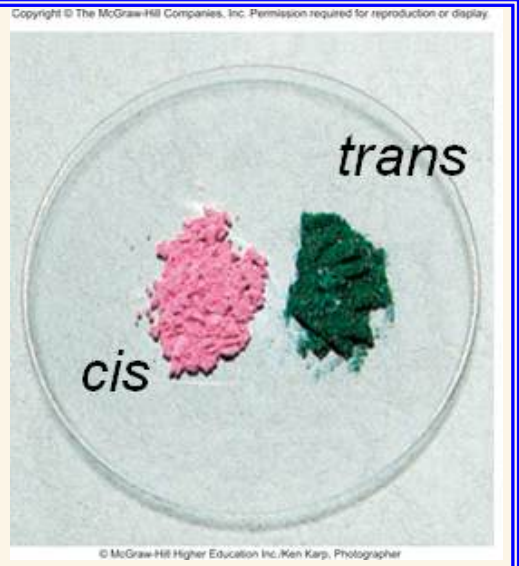
cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$



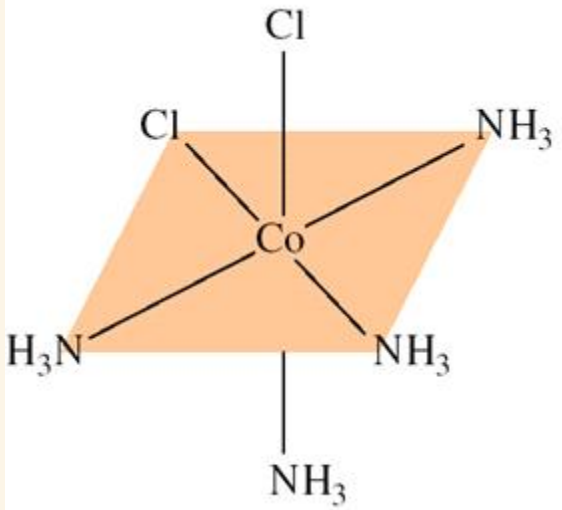
trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

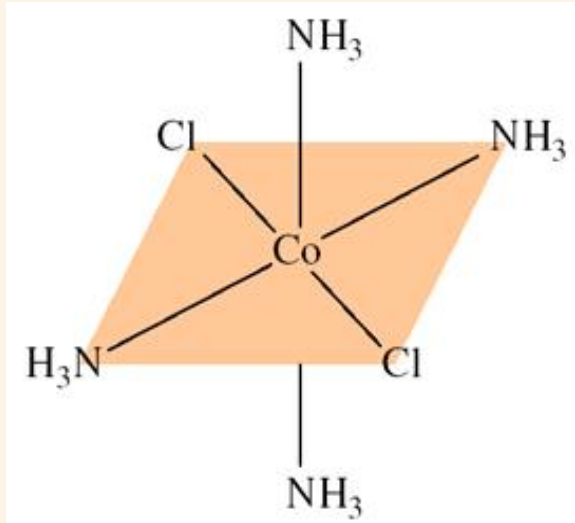






위의 두 구조와
아래의 두 구조의
연관성은?

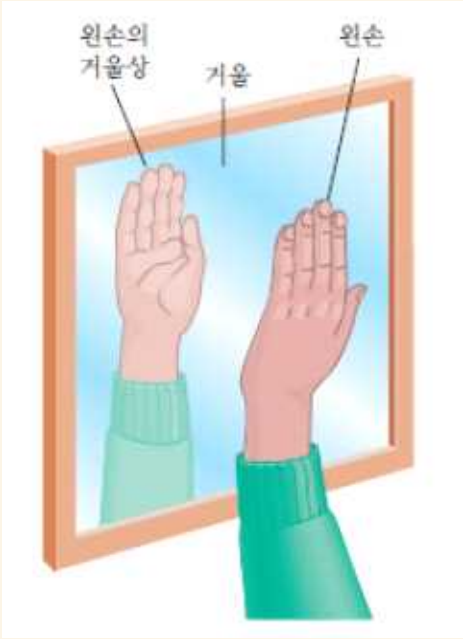




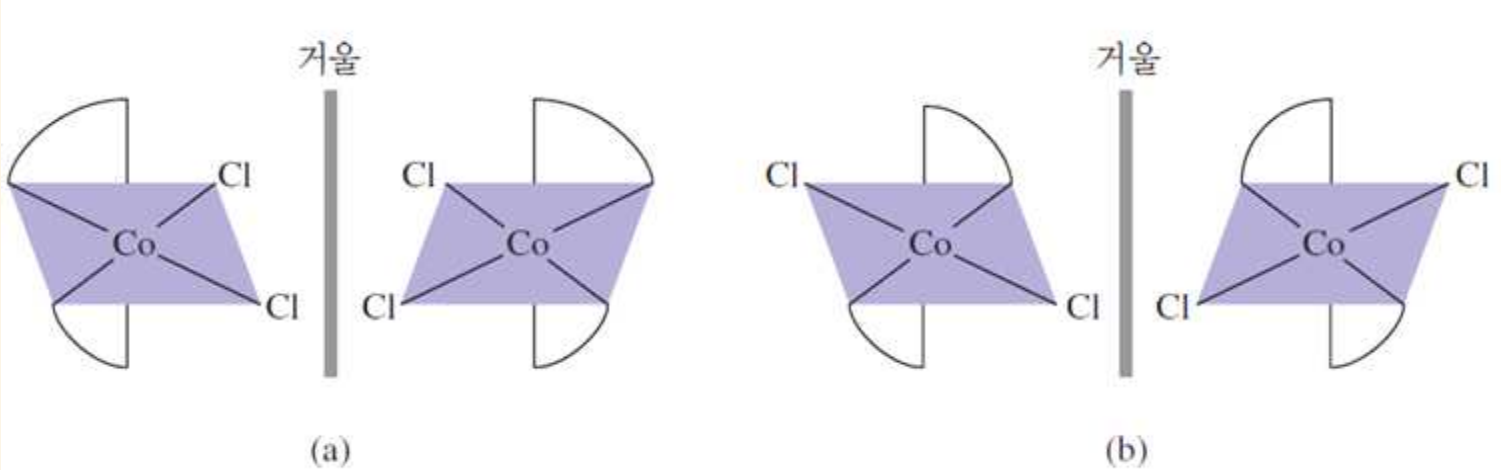
광학 이성질체, optical isomer ;

손대칭성(chiral) 왼손과 오른손처럼 거울에 비친 대칭 구조

포개지지 않음
평면 편광을 회전시키는 방향만 다르다.
물리적, 화학적 성질이 동일



6배위에서만 질문 ; 3쌍의 *cis*-가 필수

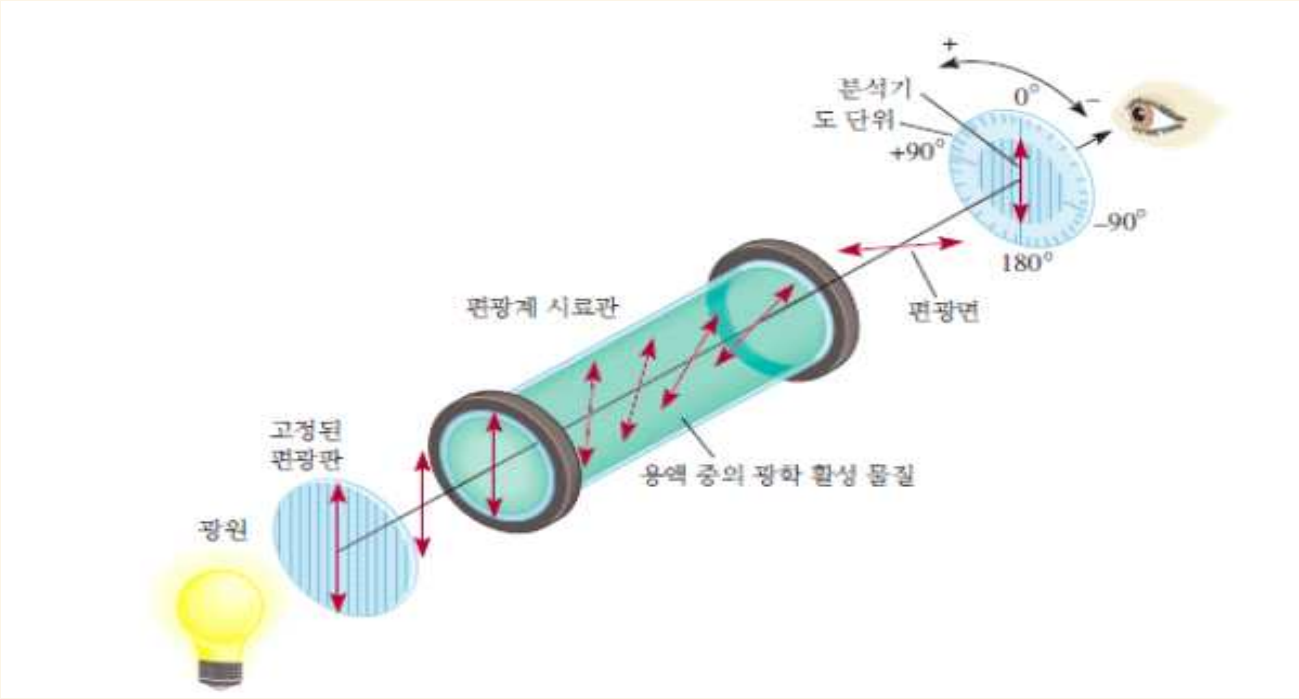


광학 이성질체 ○
카이랄성 (chiral)
cis-$[Co(en)_2Cl_2]$

광학 이성질체 ×
비카이랄성 (achiral)
trans-$[Co(en)_2Cl_2]$

광학 활성 물질
카이랄 분자는 평면 편광이 이들 분자를 통과할 때,
편광면을 회전시키는 능력을 가지기 때문에 광학 활성

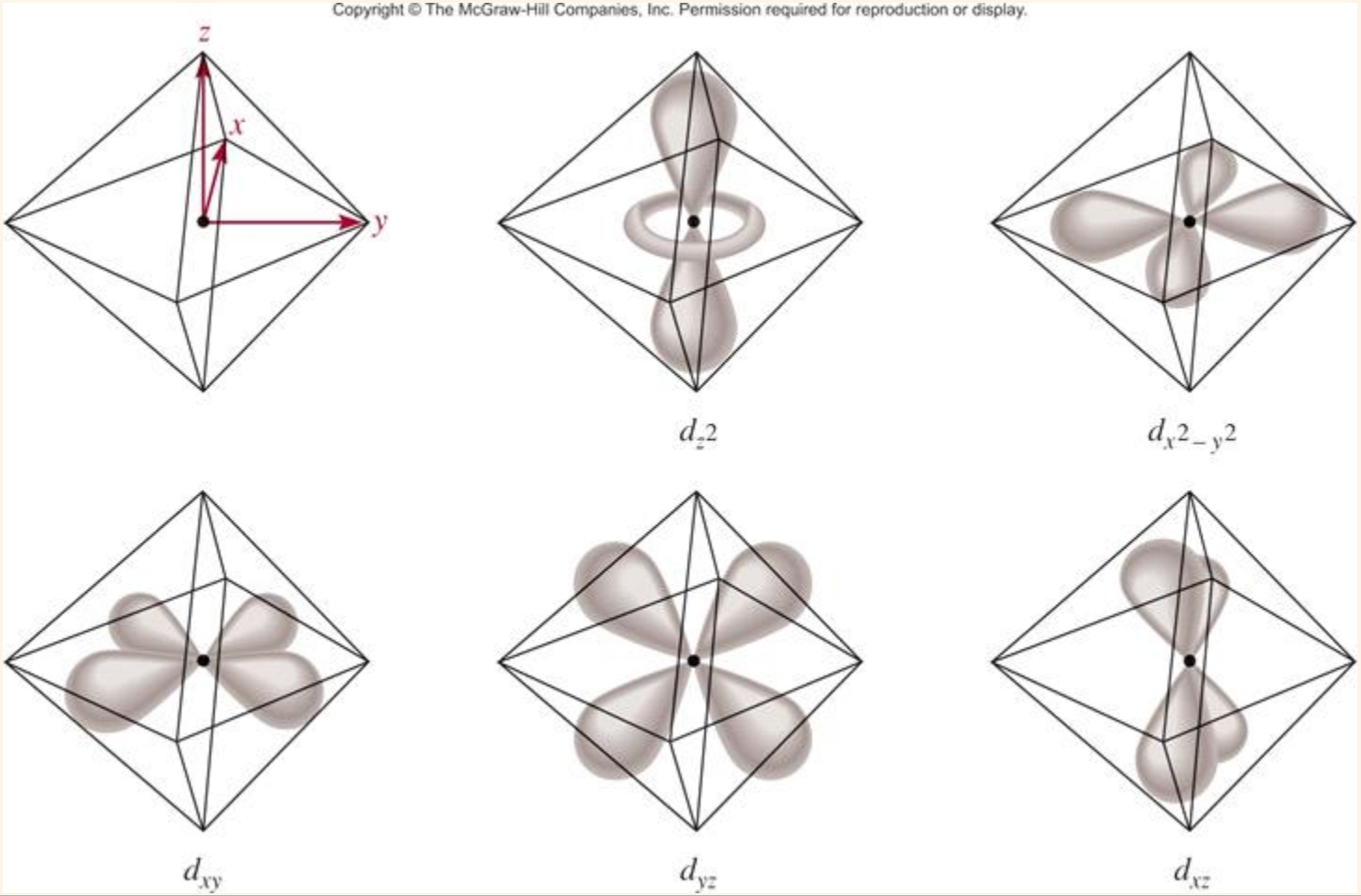
평면 편광(plane-polarized light)
모든 방향으로 진동하는 보통 빛과는 다르게 단일 면으로 진동



편광면이 오른쪽으로 회전되면, 그 이성질체는 우회전성(*d*),
왼쪽으로 회전되면 그 이성질체는 좌회전성(*l*)
카이랄 물질의 *d* & *l* 이성질체 ; 거울상이성질체(enantiomer)
편광을 같은 각도이지만 반대 방향으로 회전
두 거울상이성질체의 같은 몰수의 혼합물인
라세미 혼합물의 알짜 회전도는 0

23.5 배위 화합물의 구조 Crystal Field Theory(CFT)

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



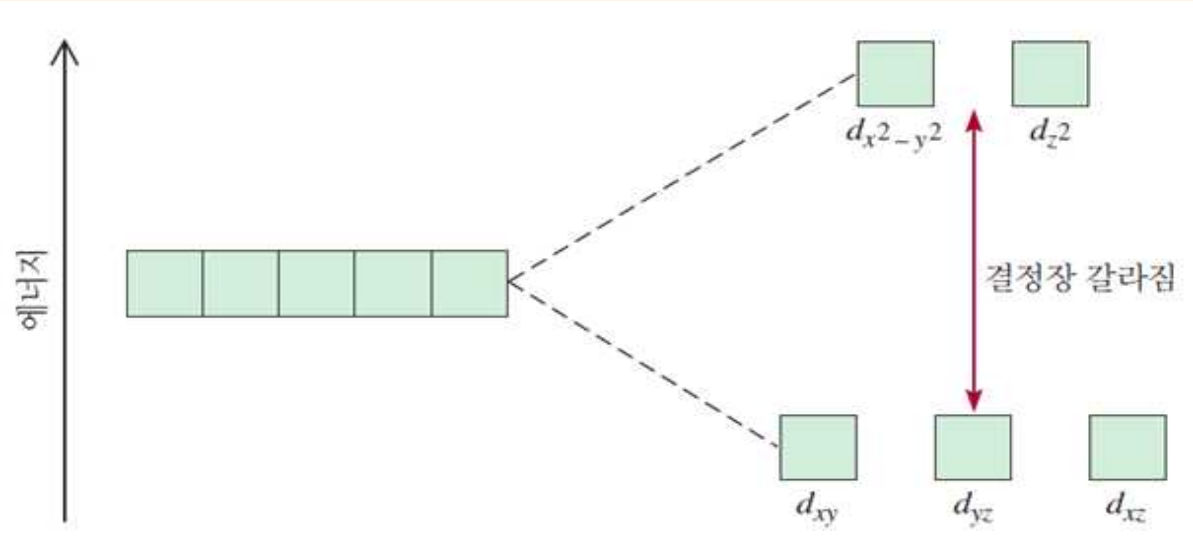
팔면체 장에서의 *d*-orbital 갈라짐

착이온에서는, 두 종류의 정전기적 상호작용

1. 금속 양이온과 음으로 하전 된 리간드의 인력
   (리간드와 금속을 결합시키는 힘)
2. 리간드의 고립 전자쌍과 금속의 *d* 궤도함수에 있는 전자 사이의 정전기적 반발력

d 궤도함수들은 다른 배향
그러나 외부 영향이 없을 때는 모두 같은 에너지

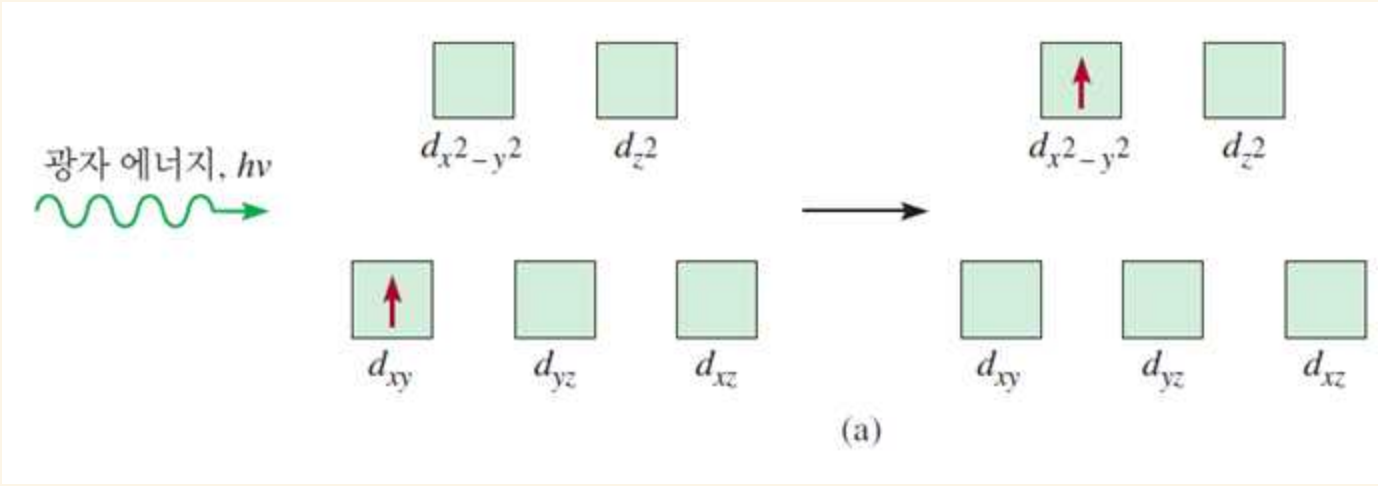
팔면체 착물에서 중심 금속 원자의 다섯 개의 *d* 궤도함수는 여섯 개의 ligand의 고립 전자쌍으로 둘러싸여 있어서 배향에 따라 다른 반발력



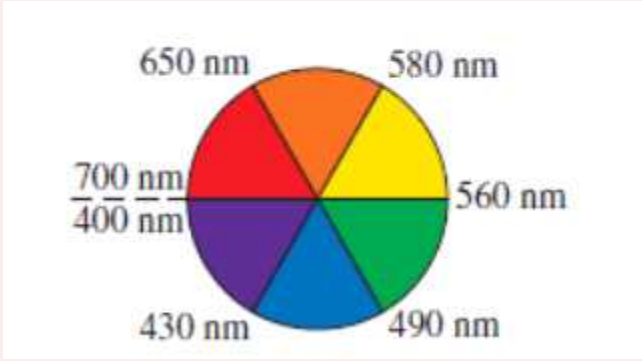
팔면체 장에서
d-orbital의
결정장 갈라짐, Δ_o

팔면체 착물에서 *d* 궤도함수 다섯 개
높은 에너지 준위의 두 궤도함수, e_g(d_{z2}, d_{x2-y2})
낮은 에너지 준위의 세 궤도함수, t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})로 분리

결정장 갈라짐(crystal field splitting, Δ_o)
리간드가 존재할 때 e_g와 t_{2g}사이의 에너지 차이
Δ_o의 크기는 금속, M^{n+}과 리간드에 따라 달라지며,
착이온의 색과 자기적 성질에 직접적인 영향

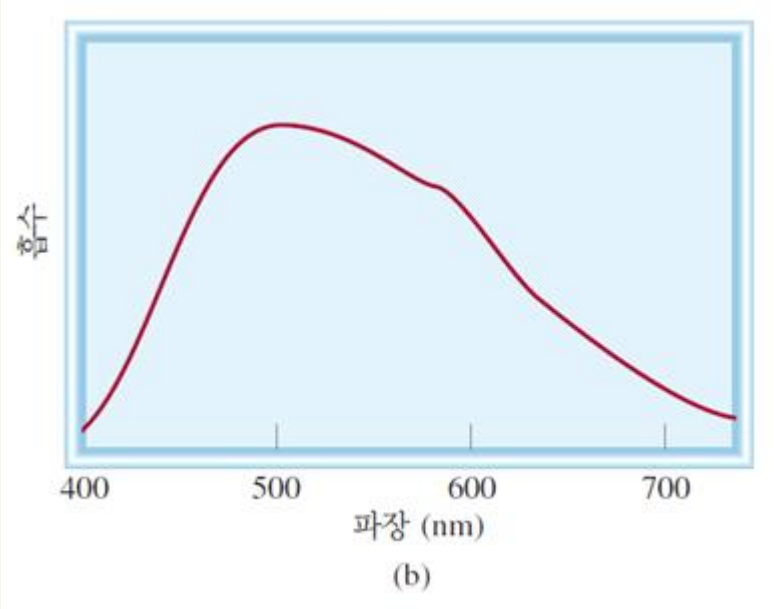


바닥 상태와 들뜬 상태의 에너지 차에 해당하는 에너지의 광자를 원자(또는 이온이나 분자)에 쪼이면 전자는 높은 에너지 상태로 들뜨면서 광자의 에너지를 흡수



보색

보이는 색 ↔ 흡수한 색



$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$의 흡수 스펙트럼

$$\lambda_{max} = 498\ \text{nm}$$

$$E_{ph} = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = \Delta_o$$

$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

$$\Delta_o = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(3.00\times10^{8}\ \text{m/s})}{498\ \text{nm}(1\times10^{-9}\ \text{m/nm})}$$

$$= 3.99\times10^{-19}\ \text{J}$$

$$\Delta_o = (3.99\times10^{-19}\ \text{J/ion})(6.02\times10^{23}\ \text{ions/mol}) = 240\ \text{kJ/mol}$$

분광화학적 계열

$I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < F^- < H_2O < NH_3 < en < CN^- < CO$

약한 장 ← Δ_o ↓

강한 장 → Δ_o ↑

강한 장 리간드 ; *d* 궤도함수 분리가 **큰** ligand

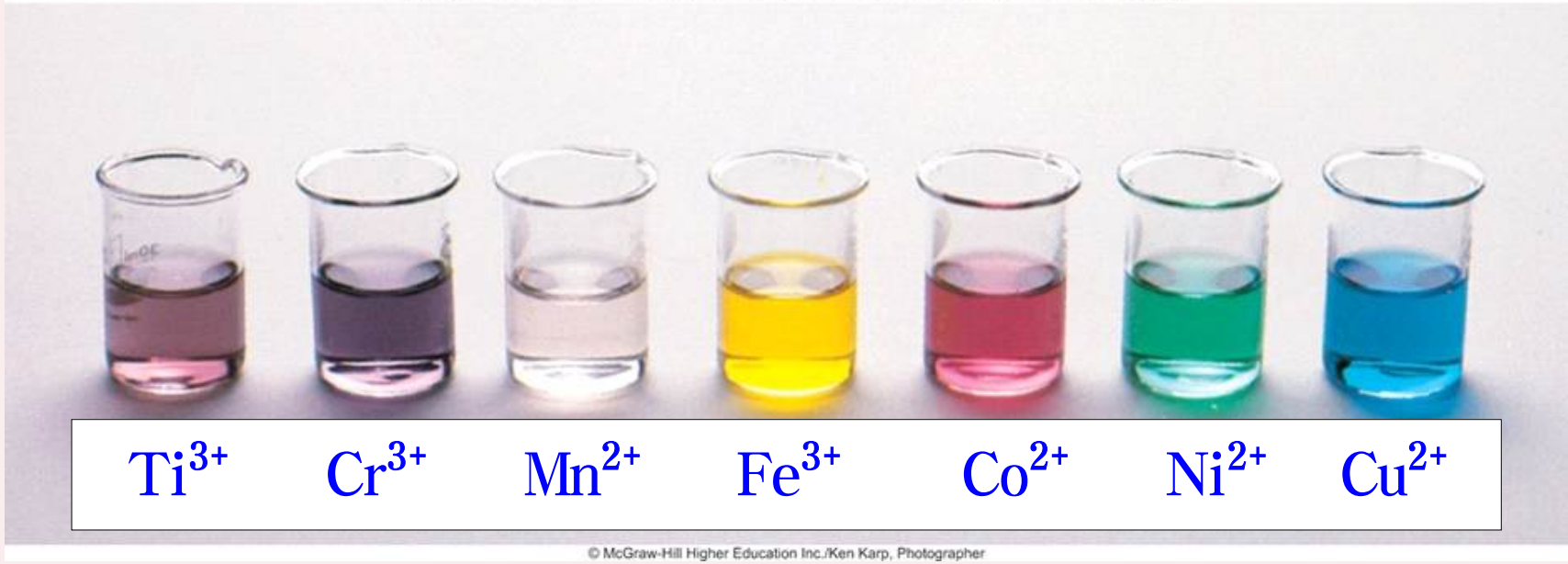
약한 장 리간드 ; *d* 궤도함수분리가 **작은** ligand

Δ_o에 **영향**을 주는 **변인** ;

1) M(중심금속)
2) M^{n+}(산화수)
3) L(ligand)

전이금속 ion들의 색

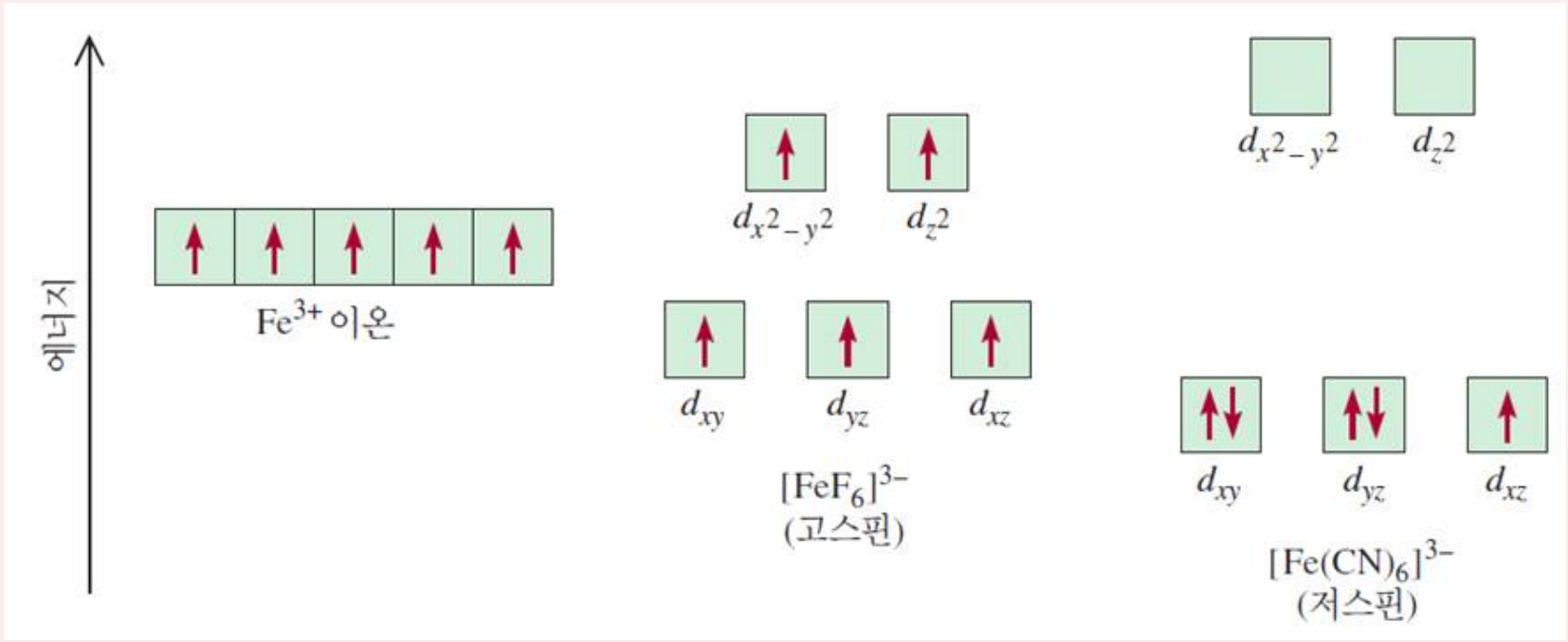
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



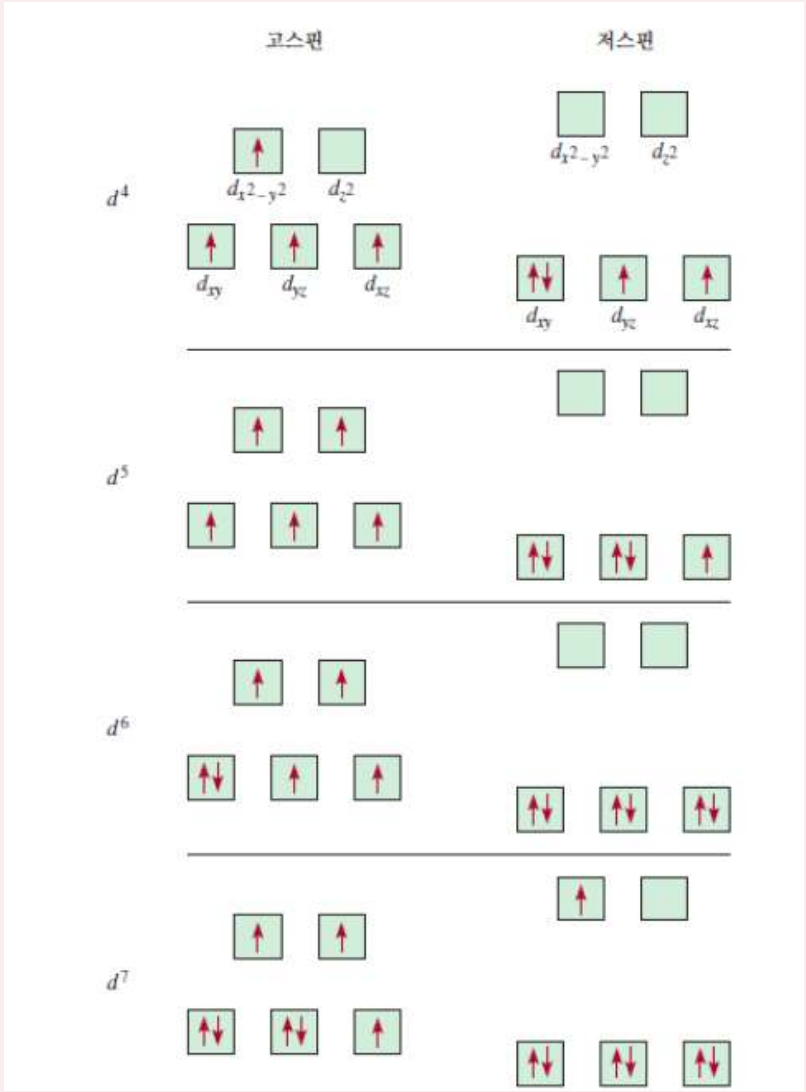
© McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer

배위 화합물의 자기적 성질

Δ_o의 크기에 따라 전자 배치가 달라짐 → 홀전자 수 변화
→ 자(기적) 성(질) 변화



약한 장(고 스핀) 강한 장(저 스핀)



전자 배치 d^4, d^5, d^6, d^7의 고스핀과 저스핀 팔면체 착물의 전자 배치

[예제 23-4] 홀전자 수

$[Cr(en)_3]^{2+}$ ion에서 짝짓지 않은 전자의 수를 예측하시오.

[풀이] 전자 배치 + ligand의 분광학적 서열 확인

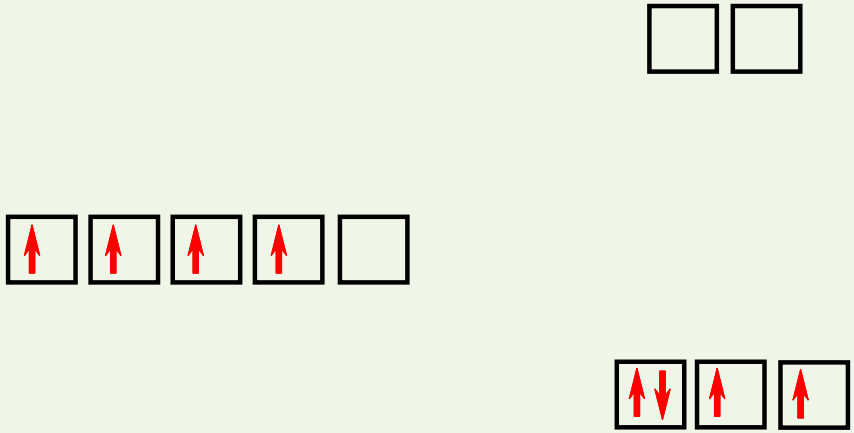
$_{24}Cr$; $_{18}[Ar]4s^{1}3d^{5}$

$_{24}Cr^{2+}$; $_{18}[Ar]4s^{1-1}3d^{5-1}$ = $_{18}[Ar]3d^{4}$

en은 강한장 ligand

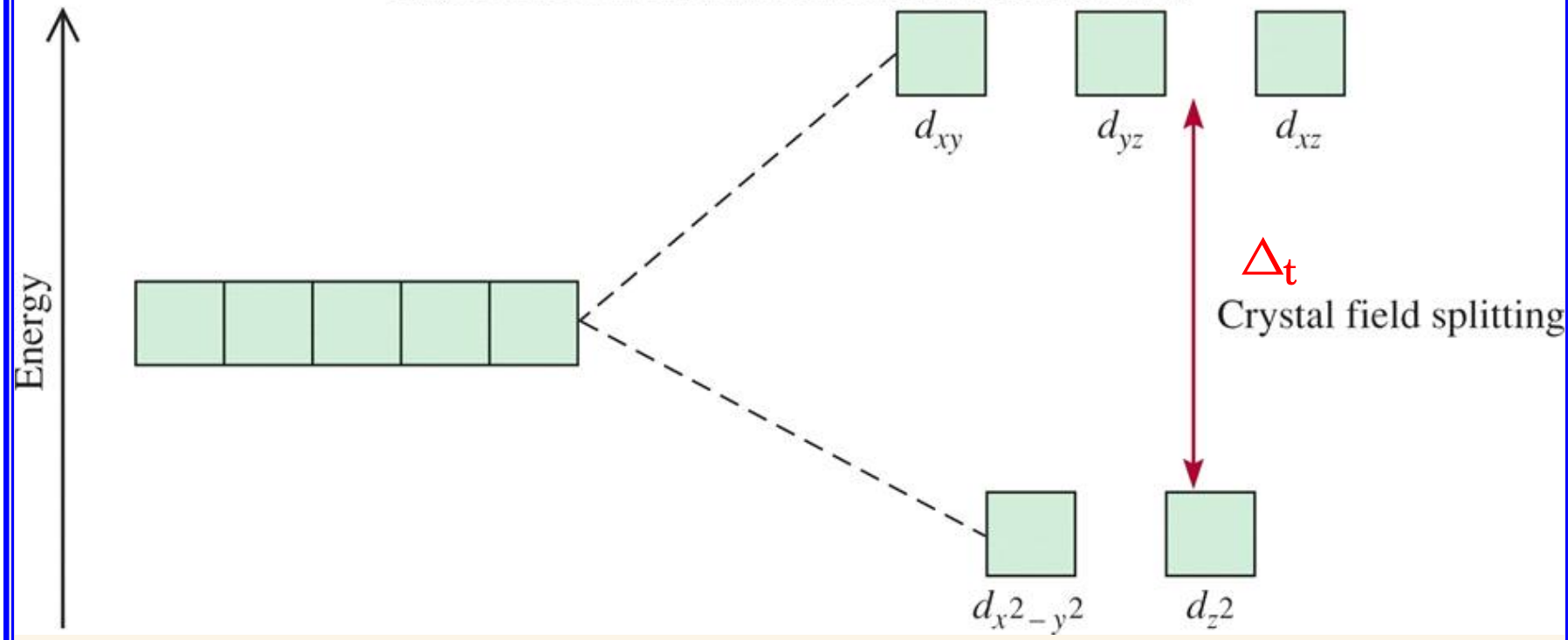
d-orbital 갈라짐 ⇒

홀전자 2개



사면체 착화합물의 결정장 분리

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

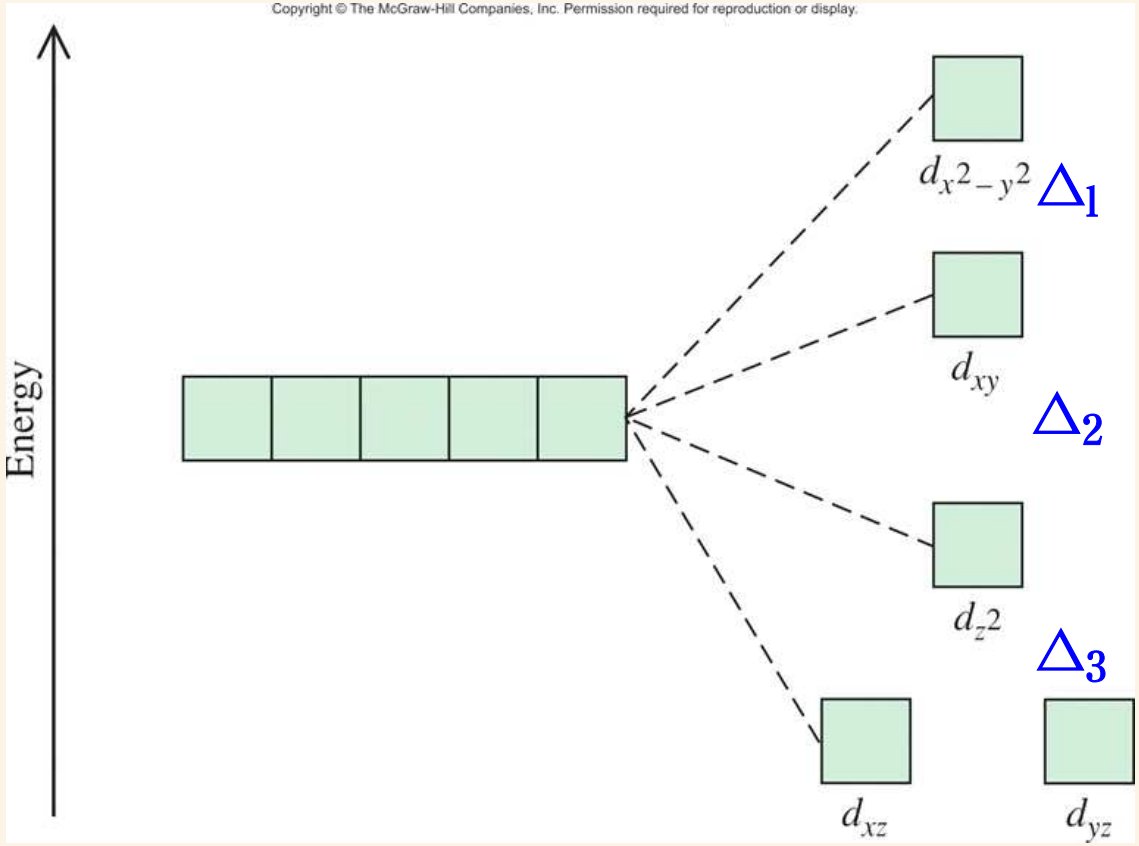


$E(e_g) < E(t_{2g})$; ligand가 공간 방향으로 접근

$\Delta_t \approx (4/9)\Delta_o$

사각 평면 착화합물의 결정장 분리

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



$\Delta_1 \gg \Delta_2, \Delta_3$; d^8 배치일 때 반자성

23.6 배위화합물의 반응

치환성 착물(labile complex)

빠른 리간드 교환 반응을 하는 착물

비활성 착물(inert complex)

느린(몇 시간 또는 여러 날) 교환 반응을 일으키는 착물

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H^+ + 6H_2O \rightleftharpoons [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_4^+$$

안정도 ; $K_f \approx 1\times10^{20}$

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$; 산성용액에서 불안정

속도론적 불안정도 ; 반응하려는 경향

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$; 반응 완결에 여러 날이 필요 ⇒ 비활성

23.7 배위화합물의 응용

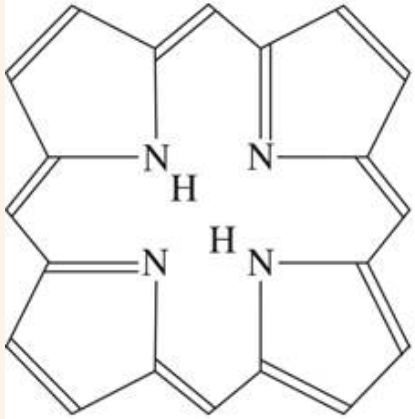
야금 ; 사이안화 착물 형성으로 은과 금 추출
금속을 기체 상태의 화합물인 $Ni(CO)_4$로 전환시켜서
이루어지는 니켈의 정제 등

치료용 킬레이트 시약 ;
킬레이트 시약 EDTA는 납 중독 치료에 사용
백금이 포함된 화합물은 암세포 성장을 효과적으로 억제

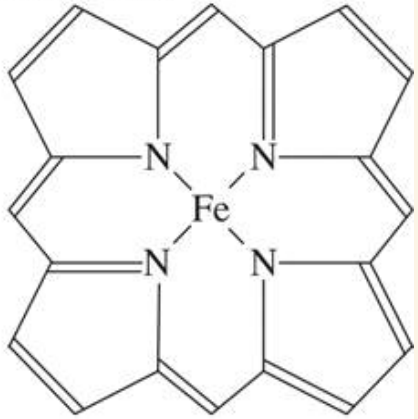
화학 분석 ; 어떤 킬레이트 시약은 EDTA보다
금속 이온과 더 선택성을 가지고 결합

합성 세제 ; 물에 존재하는 Ca^{2+} 이온과 비누 분자가 반응하여
불용성 염이나 응고물을 형성하여 센물에서 세척 기능 저하
삼폴리인산 이온은 Ca^{2+} 이온과 안정하고 가용성인 착물을
형성하는 아주 효과적인 킬레이트 시약으로 합성세제에 사용

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

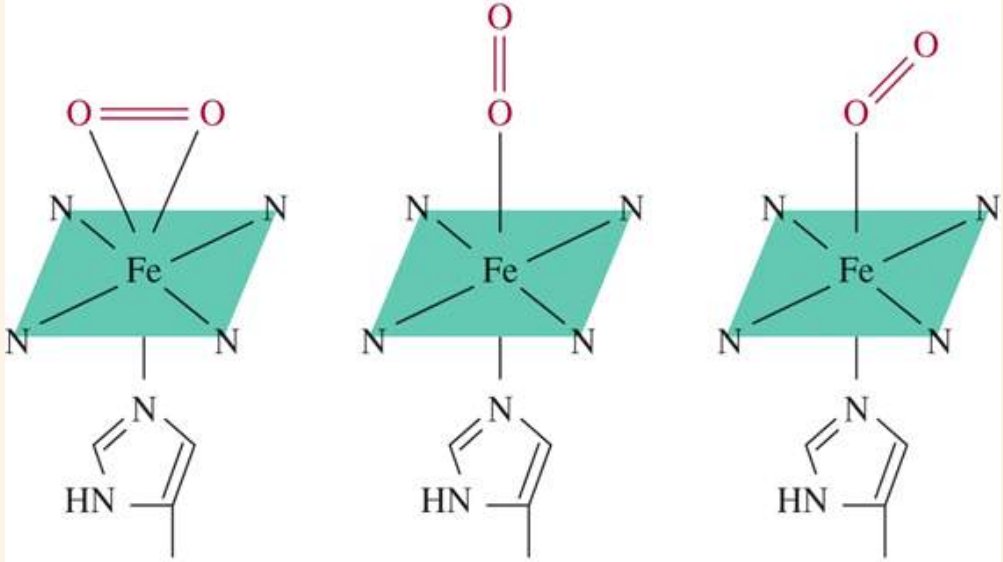


Porphine

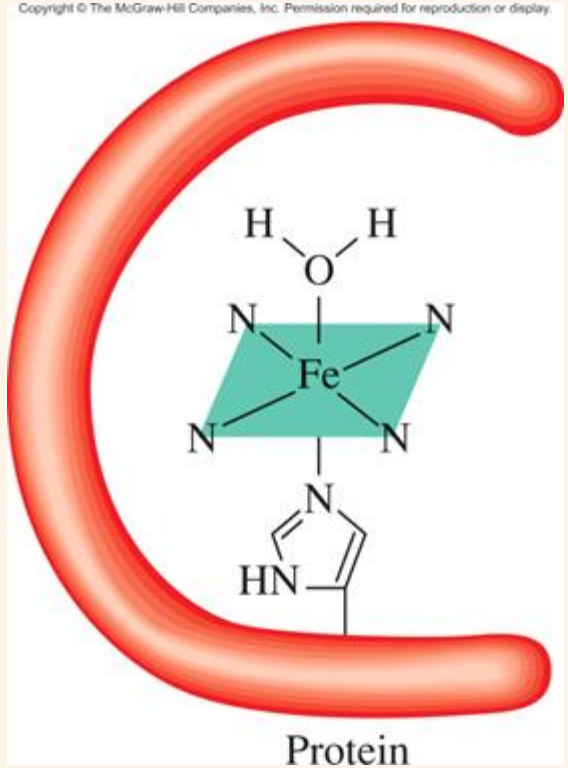


Fe^{2+}-porphyrin

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

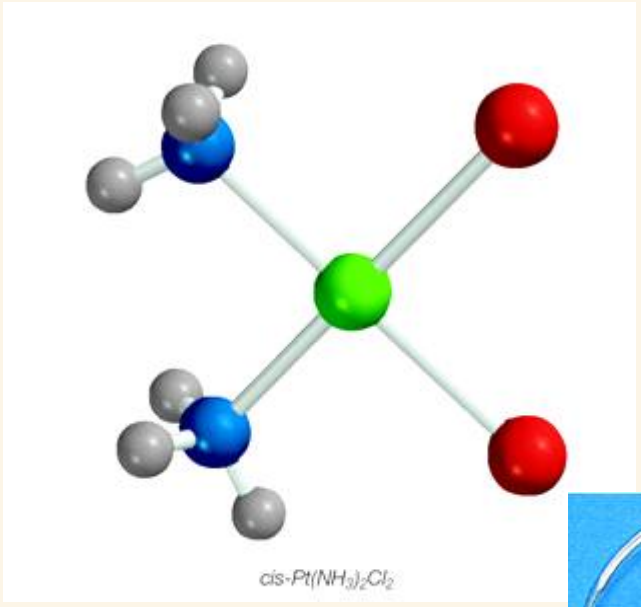


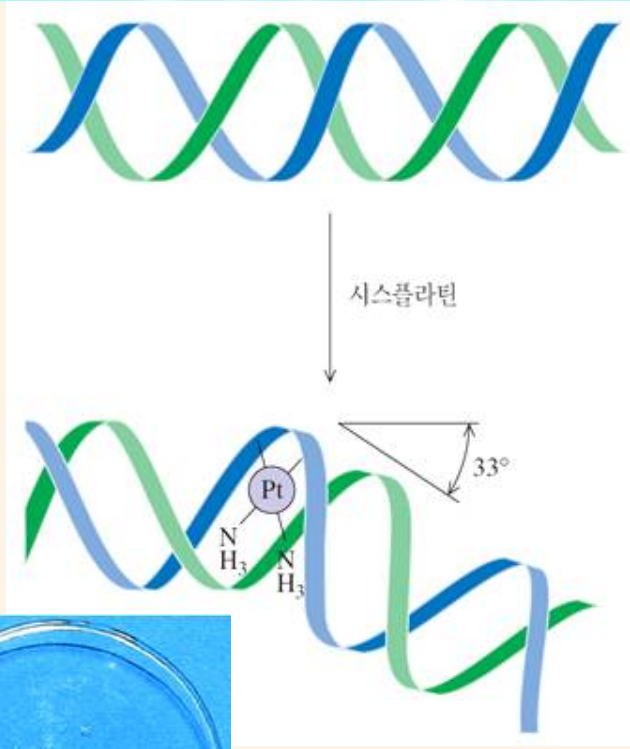
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

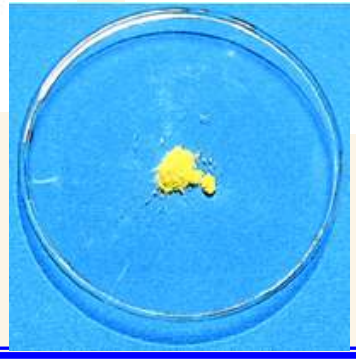


Protein

생활속의 화학







항암제
cis-platine

23장 연습문제

: [18; 26; 37; 46; 51; 58; 62; 64; 69; 73; 75;]

23- 18
23- 26
23- 37
23- 46
23- 51
23- 58
23- 62
23- 64
23- 69
23- 73
23- 75